

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.9.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月22日
Date of Application:

出願番号 特願2003-362017
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-362017]

出願人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 04 NOV 2004

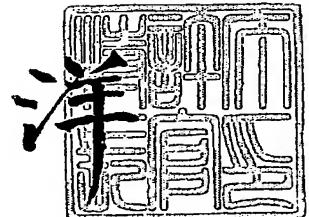
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 H103268101
【提出日】 平成15年10月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/10
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
【氏名】 沖山 玄
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
【氏名】 伊達 知子
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
【氏名】 中尾 靖宏
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング
 株式会社内
【氏名】 角谷 修
【特許出願人】
【識別番号】 000005326
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100067356
【弁理士】
【氏名又は名称】 下田 容一郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100094020
【弁理士】
【氏名又は名称】 田宮 寛祉
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 004466
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9723773
【包括委任状番号】 0011844

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

正・負極の一方側の拡散層に下地層を塗布し、この下地層が未乾燥のうちに、正・負極の一方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを塗布して電解質膜とし、この電解質膜が未乾燥のうちに、正・負極の他方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、正・負極の他方側の拡散層に下地層を塗布した二層体を重ね合わせて電極ー膜接合体を得る燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法であって、

前記未乾燥状態の電極ー膜接合体を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、

この仮乾燥した電極ー膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の前記溶媒を除去し、

この電解質膜から溶媒を除去した電極ー膜接合体を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥することを特徴とする燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法。

【請求項2】

前記電解質膜内の溶媒を除去する処理を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法。

【請求項3】

前記電解質膜内の溶媒を除去する処理を、前記未乾燥状態の電極ー膜接合体に0～1.5 kPaの荷重をかけておこない、

前記本乾燥を、前記電解質膜から溶媒を除去した電極ー膜接合体に0～1.5 kPaの荷重をかけておこなうことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法。

【請求項4】

前記溶媒は、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンから選択した少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法に係り、特に、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

図11は従来の燃料電池用電極ー膜接合体を示す説明図である。

燃料電池用電極ー膜接合体100は、負極側拡散層101に負極側下地層102を積層し、負極側下地層102に負電極層103を積層し、負電極層103に電解質膜104を積層し、電解質膜104に正電極層105を積層し、正電極層105に正極側下地層106を積層し、正極側下地層106に正極側拡散層107を積層したものである。

【0003】

この燃料電池用電極ー膜接合体100の発電性能を向上させるために、燃料電池用電極ー膜接合体100を製造する際に、正・負極の電極層105, 103から塗布用有機溶媒を除去する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開平9-274924公報（第3-4頁）

【0004】

特許文献1を次図に基づいて説明する。

図12（a）～（f）は従来の燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法を説明する図である。

（a）において、負極側拡散層101側に負極のワニス状電極層103を塗布することで負極側の積層体107を形成する。

ワニス状電極層103とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

【0005】

（b）において、水108を沸騰させて水蒸気流a1を形成し、この水蒸気流a1でワニス状電極層103から塗布用有機溶媒を矢印b1の如く除去する。

（c）において、正極側拡散層107側に正極のワニス状電極層105を塗布することで正極側の積層体109を形成する。

ワニス状電極層105とは、電極触媒などを塗布用有機溶媒に混合してワニス状にしたものである。

【0006】

（d）において、水108を沸騰させて水蒸気流a1を形成し、この水蒸気流a1でワニス状電極層105から塗布用有機溶媒を矢印b1の如く除去する。

（e）において、負極側の積層体107と正極側の積層体109との間に電解質膜104を挟み込む。

（f）において、正・負極側の積層体109, 107間に電解質膜104を挟み込んだものを加熱圧着（いわゆる、ホットプレス）する。

【0007】

これにより、正・負極側の積層体109, 107および電解質膜104を接合して燃料電池用電極ー膜接合体100を形成する。

この燃料電池用電極ー膜接合体100によれば、製造の際に、正・負極の電極層109, 107から塗布用有機溶媒を除去することで、発電性能の向上を図ることが可能になる。

【0008】

しかし、電解質膜104を成形する際に、正・負極の電極層109, 107と同様に、固体高分子に塗布用有機溶媒111に混合してワニス状にする。このワニス状の電解質膜104をシート状に形成して、正・負極側の積層体109, 107間に挟み込む。

このため、燃料電池用電極ー膜接合体100は、電解質膜104内に塗布用有機溶媒111を含んでおり、そのことが燃料電池用電極ー膜接合体100の発電性能を妨げる要因になっていた。

【0009】

電解質膜104内から塗布用有機溶媒111を除去する方法として、正・負極側の積層体109, 107間に電解質膜104を挟み込んだものを加熱圧着する際に、加熱圧着時間を長くする方法や、圧着力を高めることが考えられる。

燃料電池用電極ー膜接合体100の加熱圧着時間を長くすることで、電解質膜104内から塗布用有機溶媒111を除去することが可能になる。

しかし、加熱圧着時間を長くすると、燃料電池用電極ー膜接合体100の生産性を高めることが難しくなる。

【0010】

一方、燃料電池用電極ー膜接合体100を加圧圧着する際に、圧着力を高めることで、電解質膜104内から塗布用有機溶媒111を除去することが可能になる。

しかし、燃料電池用電極ー膜接合体100への圧着力を高めると、正・負極の電極層105, 103が押し潰される虞がある。

正・負極の電極層105, 103が押し潰されると、燃料電池用電極ー膜接合体100の発電性能を高め難くなる虞がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、燃料電池用電極ー膜接合体の生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

請求項1に係る発明は、正・負極の一方側の拡散層に下地層を塗布し、この下地層が未乾燥のうちに、正・負極の一方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子に溶媒を加えたものを塗布して電解質膜とし、この電解質膜が未乾燥のうちに、正・負極の他方の電極層を塗布し、この電極層が未乾燥のうちに、正・負極の他方側の拡散層に下地層を塗布した二層体を重ね合わせて電極ー膜接合体を得る燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法であって、前記未乾燥状態の電極ー膜接合体を、前記炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、この仮乾燥した電極ー膜接合体を蒸気中に配置することにより、前記電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の前記溶媒を除去し、この電解質膜から溶媒を除去した電極ー膜接合体を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥することを特徴とする。

【0013】

ここで、電解質膜内から溶媒を除去する方法として、燃料電池用電極ー膜接合体を水槽に浸漬することで、電解質膜内に水を導き、導いた水で電解質膜内の溶媒を流出することが考えられる。

しかし、燃料電池用電極ー膜接合体の両面を構成する正極側拡散層および負極側拡散層は、撥水性を有しているので、液体状態の水は透過し難い。

このため、燃料電池用電極ー膜接合体を水槽に浸漬しても、正・負極側の拡散層で、液体状態の水が電解質膜の内部に進入することを遮ってしまい、電解質膜内の溶媒を除去することは難しい。

【0014】

ところで、この正・負極側の拡散層は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り

、正・負極側の拡散層は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0015】

そこで、請求項1において、燃料電池用電極一膜接合体を蒸気（水蒸気）中に配置し、電解質膜内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜内の溶媒を除去するようにした。

このように、溶媒の除去に蒸気を使用することで、蒸気を正・負極の拡散層を透過させて、電解質膜内まで導くことができる。

蒸気を電解質膜内まで導くことで、蒸気で電解質膜内の溶媒を円滑に除去することができる。

【0016】

請求項2に係る発明は、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうことを特徴とする。

【0017】

ここで、電解質膜内の溶媒を蒸気（水蒸気）で良好に除去するためには、飽和蒸気圧を高くすることが好ましい。飽和蒸気圧を高くするためには蒸気処理をおこなう環境温度を高温に保つ必要がある。

しかし、環境温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度より高くすると、炭化水素系固体高分子が分解してしまう。

【0018】

そこで、請求項2において、電解質膜内の溶媒を除去する蒸気処理を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度でおこなうようにした。

これにより、炭化水素系固体高分子を分解せずに、電解質膜内から溶媒を除去することができる。

【0019】

請求項3に係る発明は、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、未乾燥状態の電極一膜接合体に0～1.5kPaの荷重をかけておこない、本乾燥を、電解質膜から溶媒を除去した電極一膜接合体に0～1.5kPaの荷重をかけておこなうことを特徴とする。

【0020】

ここで、燃料電池用電極一膜接合体を複数個積層し、積層した燃料電池用電極一膜接合体に所定の組付荷重をかけて燃料電池ユニットを組み付ける。

この燃料電池ユニットを発電する際に、電解質膜や正・負極の電極層が膨張あるいは収縮する。

そこで、積層した燃料電池用電極一膜接合体にかける組付荷重を、比較的小さく抑えることで、電解質膜や正・負極の電極層が膨張あるいは収縮した際に、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、これらの膨張や収縮を吸収するように構成している。

【0021】

ところで、電解質膜内から溶媒を除去する場合、電解質膜や正・負極に蒸気が進入して、電解質膜や正・負極が膨張することが考えられる。

一方、燃料電池用電極一膜接合体を本乾燥する場合、電解質膜や正・負極から溶媒を除去するので、電解質膜などが収縮することが考えられる。

よって、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、燃料電池用電極一膜接合体を本乾燥する場合に、電解質膜や正・負極の電極層は燃料電池ユニットが発電するときと略同じ状態になることが考えられる。

【0022】

このため、電解質膜内から溶媒を除去する処理や、燃料電池用電極一膜接合体を本乾燥する際に、燃料電池ユニットの組付加重より大きな加重をかけると、電解質膜や正・負極の電極層のうちの、加重をかけた部位を強く押圧して、強く押圧した部位が移動不能になる虞がある。

強く押圧した部位が移動不能になると、電解質膜や正・負極の電極層が膨張・収縮するときに、電解質膜や正・負極の電極層が剥離する虞がある。

【0023】

そこで、請求項3において、電解質膜内の溶媒を除去する処理を、未乾燥状態の電極ー膜接合体に0～1.5kPaの比較的小さな荷重をかけておこなうことにした。

これにより、電解質膜内の溶媒を除去する処理をおこなう際に、蒸気が進入して電解質膜や正・負極の電極層が膨張しても、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、この膨張を吸収することが可能になる。

【0024】

加えて、請求項3において、本乾燥を、電解質膜から溶媒を除去した電極ー膜接合体に0～1.5kPaの比較的小さな荷重をかけておこなうことにした。

これにより、本乾燥をおこなう際に、溶媒を除去して電解質膜や正・負極の電極層が収縮しても、電解質膜や正・負極の電極層を移動させて、この収縮を吸収することが可能になる。

【0025】

請求項4において、溶媒は、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンから選択した少なくとも一種であることを特徴とする。

【0026】

N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンは、比較的入手が容易である。

【0027】

ここで、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンなどの溶媒は、沸点が水よりも高い。

しかし、溶媒をその沸点温度まで上昇させなくても、蒸気を電解質膜内まで導くことで、電解質膜内の溶媒を蒸気で好適に除去することができる。

このため、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンは、電解質膜の溶媒として用いやすい。

【発明の効果】

【0028】

請求項1に係る発明では、電解質膜内の溶媒を蒸気で円滑に除去することで、生産性を維持しながら、発電性能を高めることができるという利点がある。

【0029】

請求項2に係る発明では、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で溶媒を除去することで、炭化水素系固体高分子を分解させずに溶媒を除去し、発電性能を高めることができるという利点がある。

【0030】

請求項3に係る発明では、電解質膜内の溶媒を除去する処理や、本乾燥を、電極ー膜接合体に0～1.5kPaの荷重をかけておこなうことで、電解質膜や正・負極の電極層の膨張・収縮を吸収し、電解質膜や正・負極の電極層に剥離や割れが生じることを防ぐことができるという利点がある。

【0031】

請求項4に係る発明では、比較的入手が容易な溶媒を用いることで、電解質膜の量産化に好適であるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明を実施するための最良の形態を添付図に基づいて以下に説明する。なお、図面は符号の向きに見るものとする。

図1は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を備えた燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

燃料電池ユニット10は、複数(2個)の燃料電池単体(セル)11,11で構成した

ものである。

この燃料電池単体11は、燃料電池用電極ー膜接合体12の両側にそれぞれ負極側セパレータ13および正極側セパレータ14を備える。

【0033】

燃料電池用電極ー膜接合体12は、負極側拡散層21、負極側下地層22、負電極層23、電解質膜24、正電極層25、正極側下地層26、正極側拡散層27を積層したものである。

負極側拡散層21および正極側拡散層27で燃料電池用電極ー膜接合体12の両側を構成する。

【0034】

負極側拡散層21に負極側セパレータ13を積層する。負極側セパレータ13の流路溝15を負極側拡散層21で覆い、負極側拡散層21および流路溝15で水素ガス流路17を形成する。

また、正極側拡散層27に正極側セパレータ14を積層する。正極側セパレータ14の流路溝16を正極側拡散層27で覆い、正極側拡散層27および流路溝16で酸素ガス流路18を形成する。

【0035】

燃料電池用電極ー膜接合体12は、負極側拡散層21、負極側下地層22、負電極層23、電解質膜24、正電極層25、正極側下地層26、正極側拡散層27を積層したものである。

このように、構成した燃料電池単体11を複数個（図1では2個のみを示す）備えることで、燃料電池ユニット10を構成する。

なお、燃料電池用電極ー膜接合体12については図2で詳しく説明する。

【0036】

燃料電池ユニット10によれば、水素ガス流路17に水素ガスを供給するとともに、酸素ガス流路18に酸素ガスを供給することで、電子（e⁻）を矢印の如く流して電流を発生する。

【0037】

図2は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を示す説明図である。

燃料電池用電極ー膜接合体12は、負極側拡散層21に負極側下地層22を積層し、負極側下地層22に負電極層23を積層し、負電極層23に電解質膜24を積層し、電解質膜24に正電極層25を積層し、正電極層25に正極側下地層26を積層し、正極側下地層26に正極側拡散層27を積層したものである。

【0038】

負極側拡散層21および正極側拡散層27は、一例として多孔質のカーボンペーパに撥水性処理を施したものである。

負極側拡散層21は、撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて負極側拡散層21を透過し難く、水が蒸気（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

正極側拡散層27は、負極側拡散層21と同様に撥水性処理を施すことで、水が液体状態のときは、表面ではじかれて正極側拡散層27を透過し難く、水が蒸気（水蒸気）状態のとき透過し易いように構成されている。

【0039】

すなわち、一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層21, 27に撥水性処理を施すことで、正・負極側の拡散層21, 27の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り、正・負極側の拡散層21, 27は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0040】

負極側下地層22は、一例として粒状のカーボン28にバインダー（フッ素樹脂）29

を加えたものである。

正極側下地層26は、一例として粒状のカーボン31にバインダー（ポリテトラフルオロエチレンの骨格にスルホン酸を導入したもの）32を加えたものである。

【0041】

負電極層23は、負極用の溶媒に触媒（電極粒）34を混合し、塗布後に溶媒を乾燥することで固化したものである。負電極層23の触媒34は、カーボン35の表面に触媒として白金ールテニウム合金36を担持したものである。

正電極層25は、正極用の溶媒に触媒（電極粒）37を混合し、塗布後に溶媒を乾燥することで固化したものである。正電極層25の触媒37は、カーボン38の表面に触媒として白金39を担持したものである。

【0042】

電解質膜24は、炭化水素系固体高分子に溶媒41を加えてワニス状にしたものを負電極層23に塗布した後、溶媒を除去するとともに乾燥することで、負電極層23および正電極層25と一体に固化したものである。

炭化水素系固体高分子の分解温度は、160～200℃である。

【0043】

溶媒41は、NMP（N-メチル・2・ピロリドン）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、 γ -ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択したものである。

NMP（N-メチル・2・ピロリドン）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）、 γ -ブチロラクトンは、比較的入手が容易であり、電解質膜24の溶媒として用いやすい。

【0044】

NMP（N-メチル・2・ピロリドン）は、沸点が204℃の溶剤である。

DMAc（ジメチルアセトアミド）は、沸点が165.5℃の溶剤である。

DMSO（ジメチルスルホキシド）は、沸点が189℃の溶剤である。

DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）は、153℃の溶剤である。

γ -ブチロラクトンは、沸点が204℃の溶剤である。

すなわち、溶媒41は、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が高い。

【0045】

なお、溶媒41のなかには、例えばDMF（N,N-ジメチルホルムアミド）のように沸点が153℃と炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が低いものもあるが、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が低い溶媒41を用いた場合については後述する。

【0046】

溶媒41に、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が高いものを用いたので、積層した燃料電池用電極ー膜接合体12を乾燥する際に、乾燥温度を溶媒41の沸点まで上げて、電解質膜24内から溶媒41を除去することは難しい。

そこで、図3～図6の製造方法で電解質膜24に残存する溶媒41を除去することにした。

以下、燃料電池用電極ー膜接合体12の製造方法を図3～図6に基づいて説明する。

【0047】

図3(a), (b)は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を仮乾燥する例を説明する図である。

(a)において、負極側拡散層21に負極側下地層22を塗布し、この負極側下地層22が未乾燥のうちに、負電極層23を塗布する。

【0048】

この負電極層23が未乾燥のうちに、炭化水素系固体高分子にN-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、

γ -ブチロラクトンから選択した少なくとも一種の溶媒41を加えたものを塗布して電解質膜24とする。

【0049】

この電解質膜24が未乾燥のうちに、正電極層25を塗布する。

この正電極層25が未乾燥のうちに、正極側拡散層27に正極側下地層26を塗布した二層体43を矢印aの如くを重ね合わせる。

これにより、未乾燥状態の電極ー膜接合体12を得る

【0050】

(b)において、未乾燥状態の電極ー膜接合体12に荷重F1をかけた状態でヒータ45で矢印bの如く加熱する。このときの加熱温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度に設定する。

具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は160～200℃、加熱温度は50～150℃である。

未乾燥状態の電極ー膜接合体12をヒータ45で加熱することで、未乾燥状態の電極ー膜接合体12から溶媒のうちの一部を矢印cの如く蒸発させて、未乾燥状態の電極ー膜接合体12を仮乾燥する。

【0051】

なお、未乾燥状態の電極ー膜接合体12にかける荷重F1は、0～1.5kPaとなるように比較的小さく抑えられている。

よって、未乾燥状態の電極ー膜接合体12から溶媒のうちの一部を矢印cの如く蒸発させることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が収縮した際に、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重F1を0～1.5kPaと抑えることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の収縮を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0052】

図4(a), (b)は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の内部に蒸気を導く例を説明する図であり、(b)は(a)のb部拡大図を示す。

(a)において、仮乾燥した電極ー膜接合体12を蒸気処理室46内の処理位置、すなわち上蒸気噴射手段47と下蒸気噴射手段との間に配置する。

配置完了後、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12に荷重F2をかける。この状態で、上蒸気噴射手段47のノズル47a…から蒸気(水蒸気)を矢印dの如く、仮乾燥した電極ー膜接合体12に向けて噴射する。

【0053】

同時に、下蒸気噴射手段48のノズル48a…から蒸気(水蒸気)を矢印eの如く、仮乾燥した電極ー膜接合体12に向けて噴射する。

この際、蒸気処理室46内が、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃を超えない高温雰囲気70～150℃に設定されている。

【0054】

(b)において、蒸気は矢印dの如く正極側拡散層27の表面27aに到達する。この正極側拡散層27は撥水性を備えている。このため、液体状態の水では正極側拡散層27の表面27aで弾かれてしまい、正極側拡散層27を透過することはできない。

しかし、蒸気により発生した単分子状態の水(便宜上、「蒸気」として説明する)であれば、正極側拡散層27を透過することができる。

よって、ノズル47a…から蒸気を噴射することで、蒸気が、正極側拡散層27の表面から矢印fの如く正極側拡散層27の内部に進入する。

正極側拡散層27の内部に進入した蒸気は、正極側拡散層27の内部から正極側下地層、正電極層25に進入する。

【0055】

図5(a), (b)は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の電解質膜内に蒸気を導

く例を説明する図であり、(b)は(a)のb部拡大図を示す。

(a)において、正極側拡散層27を透過した蒸気が、矢印fの如く電解質膜24に到達する。

正極側拡散層27を透過した蒸気は、正極側下地層26、正電極層25を透過して矢印fの如く電解質膜24に到達する。

同様に、下蒸気噴射手段48のノズル48a…から蒸気を矢印eの如く噴射することで、蒸気が、負極側拡散層21を透過する。負極側拡散層21を透過した蒸気は、負極側下地層22、負電極層23を透過して矢印gの如く電解質膜24に到達する。

【0056】

(b)において、電解質膜24に矢印fの如く到達した蒸気は、電解質膜24内に進入する。

一方、電解質膜24に矢印gの如く到達した蒸気は、電解質膜24内に進入する。

このように、電解質膜24内に蒸気を導くことで、電解質膜24内の溶媒41を矢印hの如く電解質膜24内から除去する。

この際に、電解質膜24内に進入した蒸気が、電解質膜24内に水49として残留する。

【0057】

(a)に戻って、蒸気による処理を、高温70～150℃でおこなうことで、水蒸気状態を良好に保つ。電解質膜24内に、蒸気を円滑に導くことが可能になり、電解質膜24内の溶媒41をより短い時間で除去することが可能になる。

但し、温度は、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より低く抑える必要がある。

【0058】

このように、蒸気による処理を、電解質膜24を構成する炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃を超えない温度でおこなうようにした。

これにより、炭化水素系固体高分子を分解させずに、電解質膜24内から溶媒を除去することができる。

【0059】

なお、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12にかける荷重F2は、0～1.5kPaとなるように比較的小さく抑えられている。

よって、ノズル47a, 48aから噴射した蒸気が電解質膜24まで到達することで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が膨張した際に、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重F2を0～1.5kPaと抑えることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の膨張を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0060】

ここで、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンなどの溶媒41は、沸点が水よりも高い。

しかし、蒸気を電解質膜24内まで導くことで、電解質膜24内の溶媒41を蒸気で好適に除去することができる。

このため、N-メチル・2・ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンは、電解質膜24の溶媒41として用いやすい。

【0061】

図6 (a)～(c)は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を乾燥する例を説明する図である。

(a)において、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12に荷重F3をかけた状態でヒータ45で矢印iの如く加熱する。このときの乾燥温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を

超えない温度に設定する。また、この加熱温度は、溶媒41の沸点より低い温度である。具体的には、炭化水素系固体高分子の分解温度は160～200℃、乾燥温度は50～150℃である。

仮乾燥状態の電極ー膜接合体12をヒータ51で加熱することで、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12を本乾燥する。

【0062】

(b)において、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12を本乾燥することで、電解質膜24内の水49を矢印jの如く蒸発させる。

【0063】

(c)において、電解質膜24内に残存していた水49を除去する。

ここで、図5(b)で説明したように、電解質膜24内に残存していた溶媒41のうち、殆どの量が電解質膜24内から除去されている。

よって、電解質膜24内から水49を除去することで、電解質膜24の炭化水素系高分子中には僅かな溶媒41のみが残存する。

すなわち、図3～図6の製造方法を実施することで、乾燥温度を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度、すなわち溶媒41の沸点より低い温度に設定しても、電解質膜24内の溶媒41を大幅に減少することができる。

【0064】

なお、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12にかける荷重F3は、0～1.5kPaとなるように比較的小さく抑えられている。

よって、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12から溶媒のうちの一部を矢印cの如く蒸発させることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が収縮した際に、電解質膜24、負電極層23や正電極層25が任意に移動することが可能になる。

このように、荷重F3を0～1.5kPaと抑えることで、電解質膜24、負電極層23や正電極層25の収縮を吸収して、電解質膜24、負電極層23や正電極層25に剥離や割れが発生することを防ぐことができる。

【0065】

以上説明したように、本発明に係る電極ー膜接合体の製造方法によれば、仮乾燥状態の電極ー膜接合体12を蒸気中に配置し、電解質膜24内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜24内の溶媒41を除去するようにした。

一般に、気体は分子が単体で存在するが、液体は分子が凝集して数十～数千倍の体積になり、見かけ上の粒径が気体より格段に増加する。

正・負極側の拡散層21, 27に撥水性処理を施すことで、正・負極側の拡散層21, 27の隙間が気体の径より大きく液体の径より小さいため、上述の通り、正・負極側の拡散層21, 27は、液体状態の水の透過を妨げるが、水蒸気の透過は妨げない。

【0066】

よって、溶媒41の除去に蒸気を使用することで、蒸気を正・負極側の拡散層21, 27を良好に透過させ、電解質膜24内まで導くことが可能になる。

蒸気を電解質膜24内まで導くことで、仮乾燥温度や乾燥温度を溶媒41の沸点まで上げなくても、蒸気で電解質膜24内の溶媒41を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる。

【0067】

なお、前述したように、溶媒41のなかには、例えばDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)のように沸点が153℃と炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が低いものもある。

この溶媒41の場合、図3～図6に示す水蒸気処理を採用しなくても、仮乾燥や乾燥の際に、加熱温度を、溶媒41の沸点まで高めて、電解質膜24内の溶媒41を比較的好適に除去することは可能である。

【0068】

しかしながら、図3～図6に示す水蒸気処理を採用せずに、加熱温度を、溶媒41の沸

点まで高めるだけでは、電解質膜24内の溶媒41を十分に除去することは難しい。

そこで、炭化水素系固体高分子の分解温度160～200℃より沸点が低い溶媒41を使用したの場合でも、図3～図6に示す水蒸気処理を採用することで、電解質膜24内の溶媒41を円滑に除去し、生産性を維持しながら、発電性能を高めるようにした。

【0069】

図7(a), (b)は電極ー膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を比較例として説明する図であり、(b)は(a)のb部拡大図を示す。

(a)において、仮乾燥した電極ー膜接合体12を水槽55内に配置し、水56に浸漬する。

電極ー膜接合体12の負極側拡散層21および正極側拡散層27は撥水性を備えているので、液体状態の水56は、表面ではじかれて負極側拡散層21および正極側拡散層27を透過し難い。

【0070】

(b)において、負極側拡散層21および正極側拡散層27(負極側拡散層21は(a)参照)が液体状態の水56の進入を遮るので、液体状態の水56が負極側拡散層21および正極側拡散層27を透過して電解質膜24内に到達するまでに時間がかかる。

よって、比較例では、電解質膜24内の溶媒41を除去する時間がかかり、かつ溶媒41を十分に除去することは難しい。

【0071】

図8(a), (b)は電解質膜内の溶媒の残存量を説明するグラフである。

比較例としては図7の方法で電解質膜24内から溶媒41を除去したものを示し、実施例としては図3～図6の方法で電解質膜24内から溶媒41を除去したものを示す。

(a)のグラフは縦軸に溶媒41の除去時間を示し、(b)のグラフは縦軸に電解質膜24内の溶媒41の残存量を示す。

【0072】

ここで、電極ー膜接合体12の生産性を考慮して、溶媒41の除去にかかる時間を60分以下に抑えることが好ましい。一方、電極ー膜接合体12の発電性能を考慮して溶媒41の残存量を0.5%以下に抑えることが好ましい。

よって、溶媒41の除去時間が60分以下で、かつ溶媒41の残存量を0.5%以下のものを評価○とし、それ以外のものを評価×とした。

なお、溶媒41の残存量は、電解質膜24の高分子重量を100%として、重量比で示したものである。

【0073】

(a)のグラフに示すように、比較例は、仮乾燥した電極ー膜接合体12を水中に24時間浸漬しておき、実施例は、仮乾燥した電極ー膜接合体12を蒸気中に60分間さらした。

(b)のグラフに示すように、電解質膜24内の溶媒41の残存量は、比較例が30%、実施例が0.1%である。

なお、比較例の溶媒残存量は20～30%であったが、(b)のグラフにおいては30%として示した。

【0074】

比較例は、仮乾燥した電極ー膜接合体12を水中に長時間浸漬しておいても、電解質膜24内の溶媒41の残存量が30%と多量であることがわかる。

比較例は、溶媒41の除去時間が60分を超えて、かつ溶媒41の残存量が0.5%以上となり評価は×である。

【0075】

これに対して、実施例は、仮乾燥した電極ー膜接合体12を蒸気中に短時間さらすだけで、電解質膜24内の溶媒41の残存量を0.1%まで減少できることがわかる。

実施例は、溶媒41の除去時間が60分以下で、かつ溶媒41の残存量が0.5%以下となり評価は○である。

【0076】

次に、電極ー膜接合体12を使用した場合の例を図9～図10に基づいて説明する。

図9 (a), (b) は本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の使用例を説明する図である。

(a)において、負電極層23内の水素イオン (H^+) が電解質膜24を透過して正電極層25側に矢印kの如く流れる。この水素イオン (H^+) が正電極層25の酸素 (O_2) と反応して生成水 (H_2O) が生成される。

【0077】

(b)において、正電極層25で生成した生成水 (H_2O) のうち、一部の生成水を正電極層25から電解質膜24内に矢印mの如く導く。

一部の生成水を電解質膜24内に導くことで、電解質膜24を湿潤状態に保つ。電解質膜24を湿潤状態に保つことで、燃料電池用電極ー膜接合体12の発電性能を維持する。

【0078】

ここで、一部の生成水を電解質膜24内に導くことで、電解質膜24内に残存している溶媒41が電解質膜24内から流出することが考えられる。

電解質膜24内から多量の溶媒41が流出すると、電解質膜24に大きな寸法変化が起り、電解質膜24に剥離や割れが発生する虞がある。

【0079】

そこで、本発明において、燃料電池用電極ー膜接合体12の電解質膜24に残存する溶媒41を、図8 (b) で説明したように0.5%と微量に抑えることにした。

電解質膜24に残存する溶媒41を0.5%と微量に抑えることで、溶媒41が電解質膜24から流出しても、電解質膜24に大きな寸法変化が起こることを防止する。

これにより、燃料電池用電極ー膜接合体12の内部に剥離や割れが発生することを防いで、燃料電池用電極ー膜接合体12の発電性能を保つことができる。

【0080】

図10 (a), (b) は比較例の燃料電池用電極ー膜接合体を使用した例を説明する図である。

比較例の燃料電池用電極ー膜接合体150は、図7 (a), (b) で説明したように、水槽55内の水56に浸漬することで、電解質膜152から溶媒154を除去したものである。

この電解質膜152には、図8 (b) で説明したように、溶媒154が30%と多量に残存している。

【0081】

(a)において、燃料電池用電極ー膜接合体150を構成する負電極層151内の水素イオン (H^+) が電解質膜152を透過して正電極層153側に矢印nの如く流れる。この水素イオン (H^+) が正電極層153の酸素 (O_2) と反応して生成水 (H_2O) が生成される。

【0082】

(b)において、正電極層153で生成した生成水 (H_2O) のうち、一部の生成水を正電極層153から電解質膜152内に導く。

一部の生成水を電解質膜152内に導くことで、電解質膜152を湿潤状態に保つ。電解質膜152を湿潤状態に保つことで、燃料電池用電極ー膜接合体150の発電性能を維持する。

【0083】

しかし、燃料電池用電極ー膜接合体150の電解質膜154内には30%と多量の溶媒154が残存しているので、一部の生成水を正電極層153から電解質膜152内に導くことで、多量の溶媒154が電解質膜152内から流出する。

このように、電解質膜152内から多量の溶媒154が流出するので、電解質膜152に大きな寸法変化が起こることが考えられる。

【0084】

電解質膜152に大きな寸法変化が起こると、電解質膜152が負電極層151や正電極層153に対してずれようとする。

このため、電解質膜152と負電極層151との境界に剪断力が発生し、さらに負電極層151内にも剪断力が発生する。同時に、電解質膜152と正電極層153との境界に剪断力が発生し、さらに正電極層153内にも剪断力が発生する。

よって、燃料電池用電極ー膜接合体150内に剥離や割れ155が発生することが考えられる。

これにより、燃料電池用電極ー膜接合体150の発電性能が低下する虞がある。

【0085】

なお、前記実施の形態では、燃料電池用電極ー膜接合体12を、負極側拡散層21、負極側下地層22、負電極層23、電解質膜24、正電極層25、正極側下地層26、正極側拡散層27の順に積層したものを例に説明したが、これに限らないで、燃料電池用電極ー膜接合体12を、正極側拡散層27、正極側下地層26、正電極層25、電解質膜24、負電極層23、負極側下地層22、負極側拡散層21の順に積層することも可能である。

【0086】

また、前記実施の形態では、溶媒41として、NMP、DMAc、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトンのうちから少なくとも一つを選択する例について説明したが、NMP、DMAc、DMSO、DMF、 γ -ブチロラクトンに限定するものではない。

【0087】

さらに、前記実施の形態では、蒸気として水蒸気を例に説明したが、電解質膜24にダメージを与えないアルコールなどのその他の蒸気を使用することも可能である。

【0088】

また、前記実施の形態では、未乾燥状態の電極ー膜接合体12をヒータ45で仮乾燥し、また仮乾燥状態の電極ー膜接合体12をヒータ51で乾燥する例について説明したが、ヒータ45、51に代えて、温風などのその他の手段で電極ー膜接合体12を仮乾燥や乾燥することも可能である。

【0089】

さらに、前記実施の形態では、電極ー膜接合体12を仮乾燥する際に、電極ー膜接合体12にかける荷重をF1、電解質膜24内の溶媒41を蒸気で除去する際に、電極ー膜接合体12にかける荷重をF2、電極ー膜接合体12を本乾燥する際に、電極ー膜接合体12にかける荷重をF3とし、荷重F1、F2、F3の各々の大きさを0～1.5kPaした例について説明したが、電極ー膜接合体12をより好適に密着性することを考慮した場合、荷重F1、F2、F3を0(零)kPaにしないで、電極ー膜接合体12に、ある程度の荷重F1、F2、F3をかけることが好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明は、炭化水素系固体高分子の電解質膜を備えた燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を備えた燃料電池ユニットを示す分解斜視図である。

【図2】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を示す説明図である。

【図3】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を仮乾燥する例を説明する図である。

【図4】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の内部に蒸気を導く例を説明する図である。

【図5】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の電解質膜内に蒸気を導く例を説明する図である。

【図6】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体を乾燥する例を説明する図である。
【図7】電極ー膜接合体を水中に浸漬して電解質膜から溶媒を除去する例を比較例として説明する図である。

【図8】電解質膜内の溶媒の残存量を説明するグラフである。

【図9】本発明に係る燃料電池用電極ー膜接合体の使用例を説明する図である。

【図10】比較例の燃料電池用電極ー膜接合体を使用した例を説明する図である。

【図11】従来の燃料電池用電極ー膜接合体を示す説明図である。

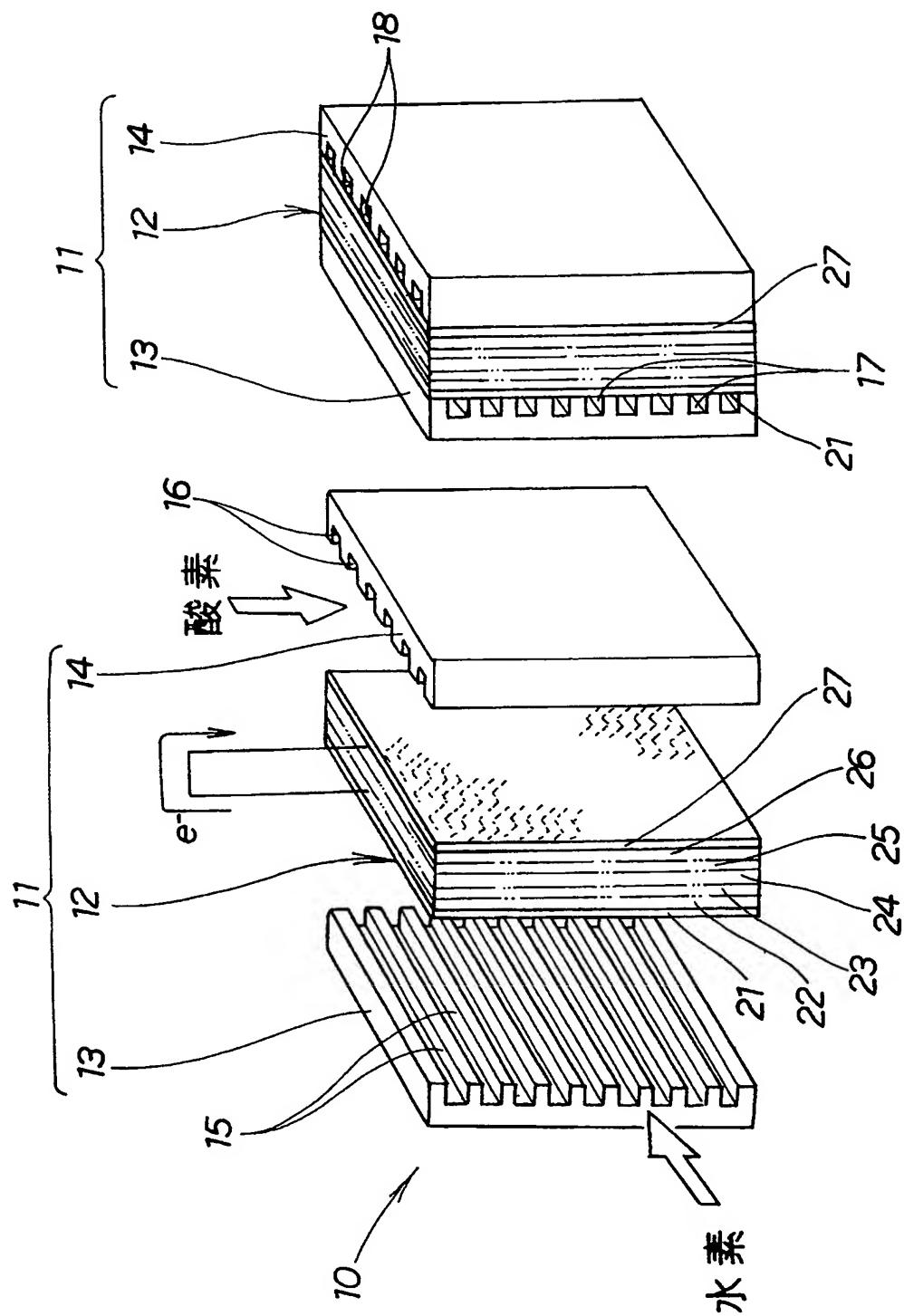
【図12】従来の燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法を説明する図である。

【符号の説明】

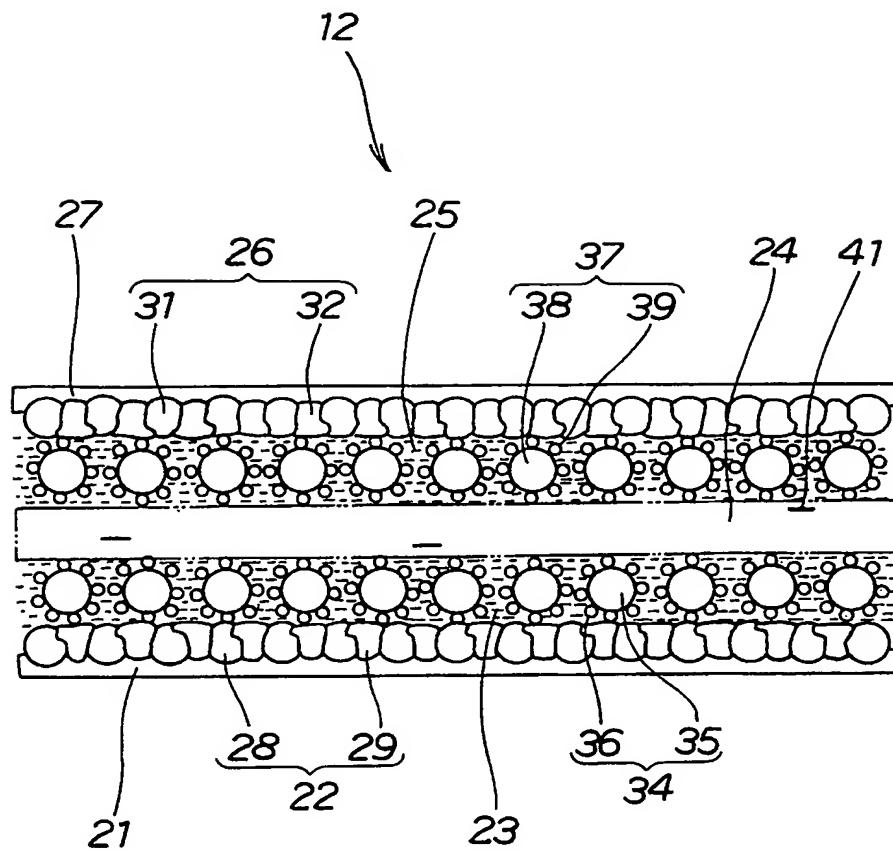
【0092】

10…燃料電池ユニット、11…燃料電池単体（セル）、12…燃料電池用電極ー膜接合体、21…負極側拡散層、22…負極側下地層、23…負電極層、24…電解質膜、25…正電極層、26…正極側下地層、27…正極側拡散層。

【書類名】 図面
【図 1】

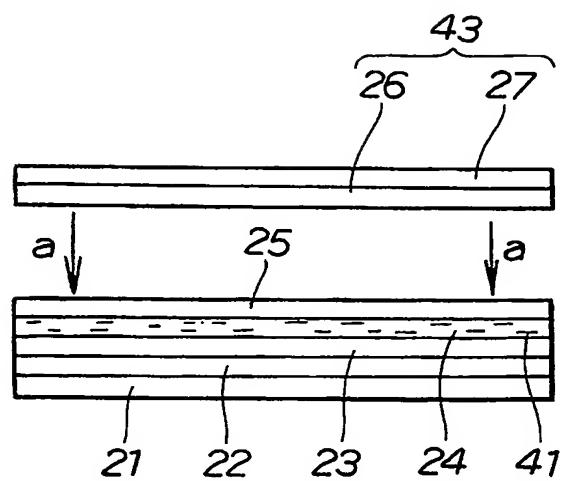


【図2】

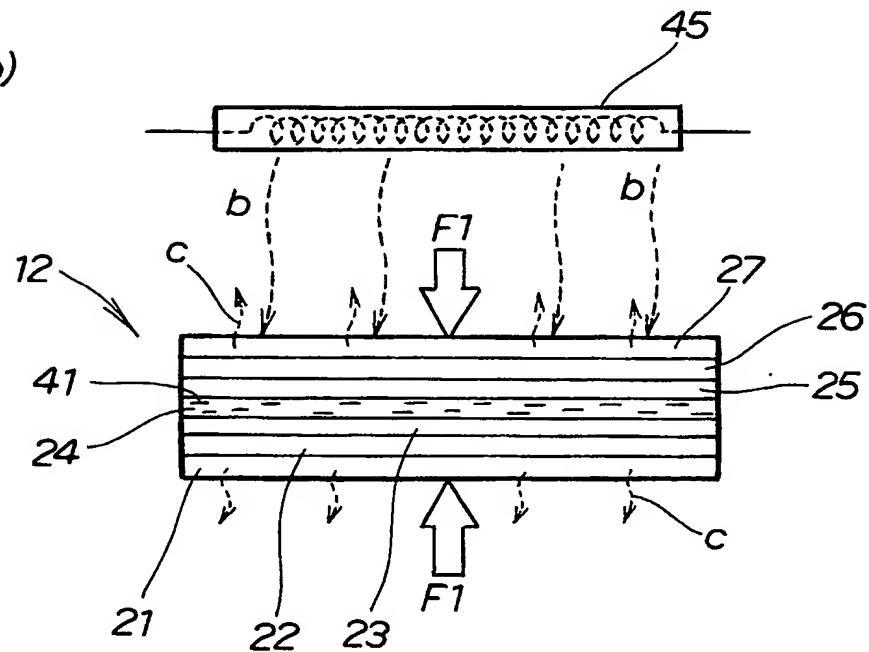


【図3】

(a)

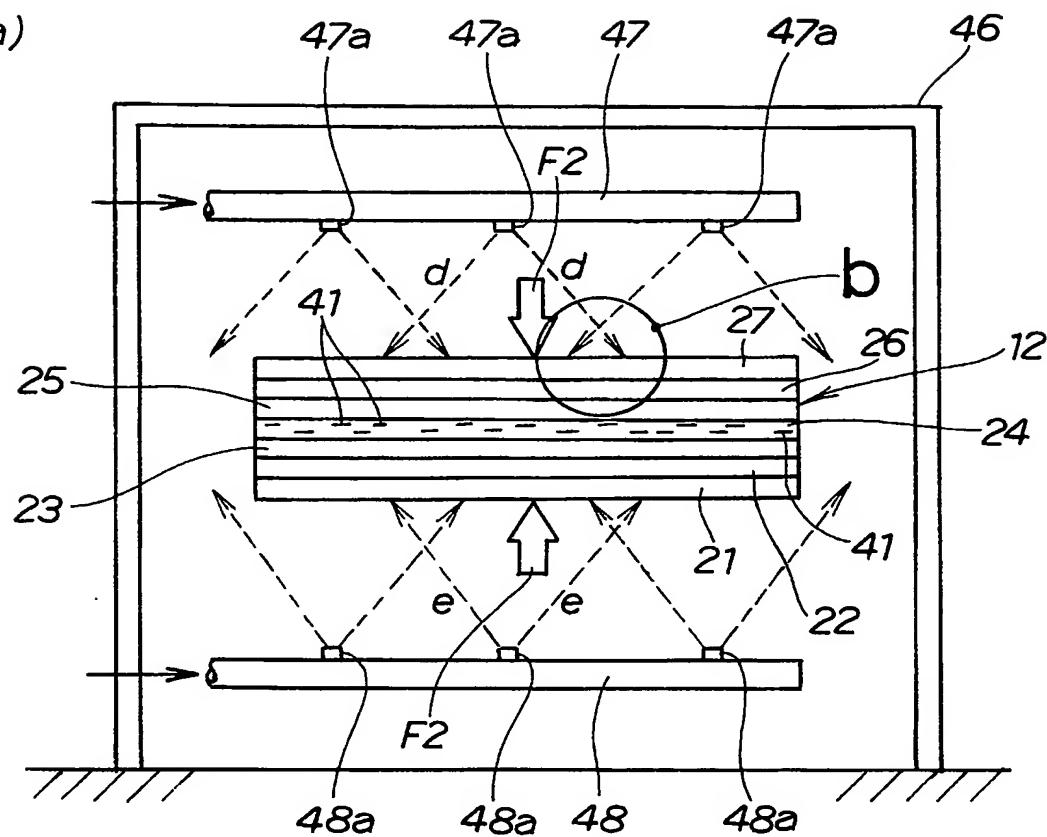


(b)

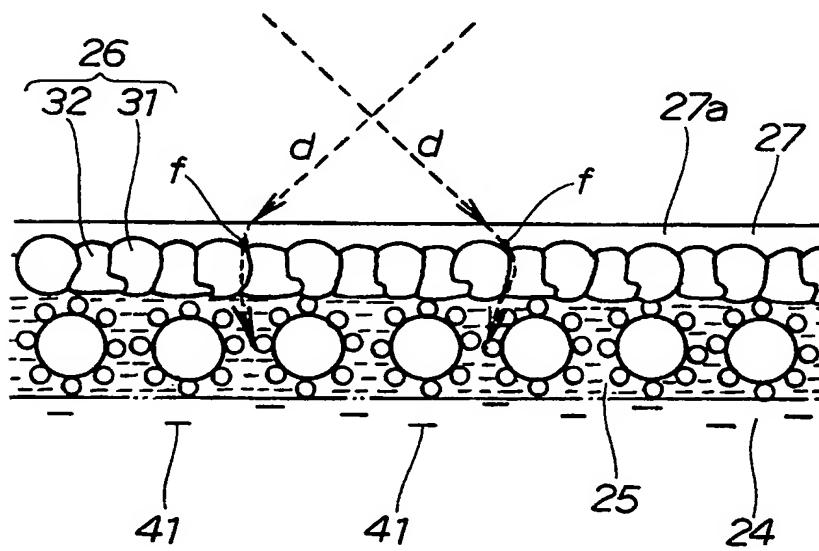


【図4】

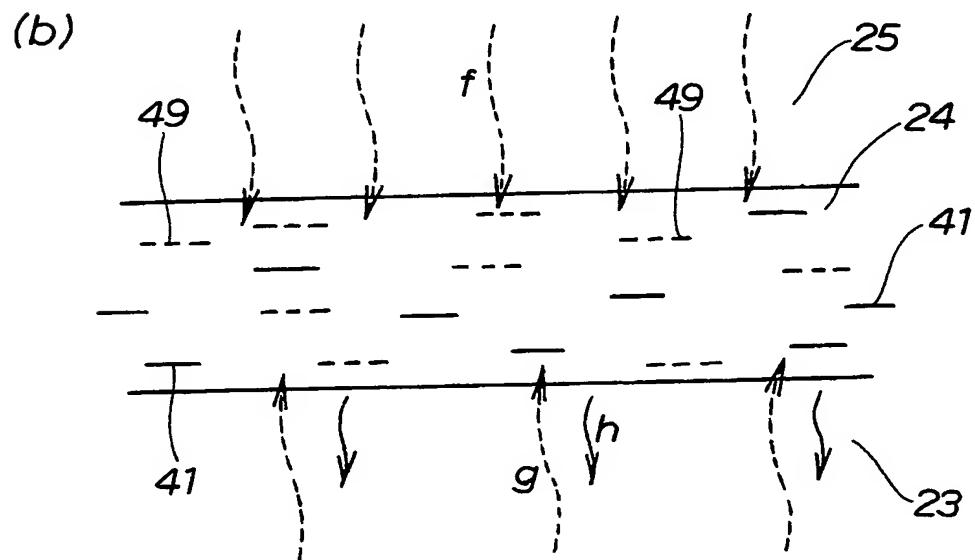
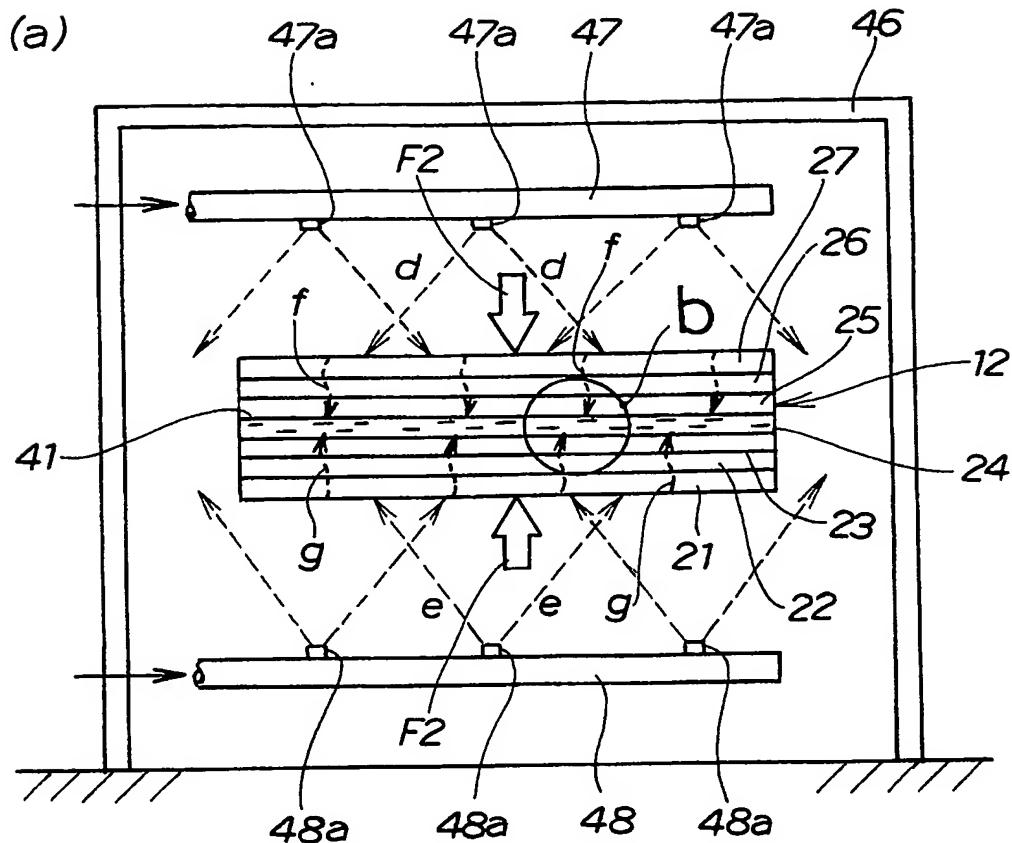
(a)



(b)

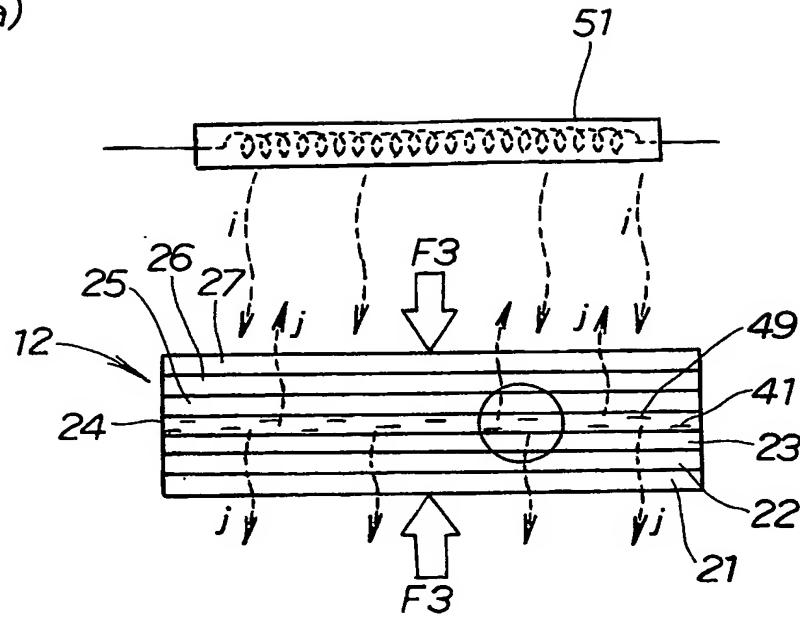


【図5】

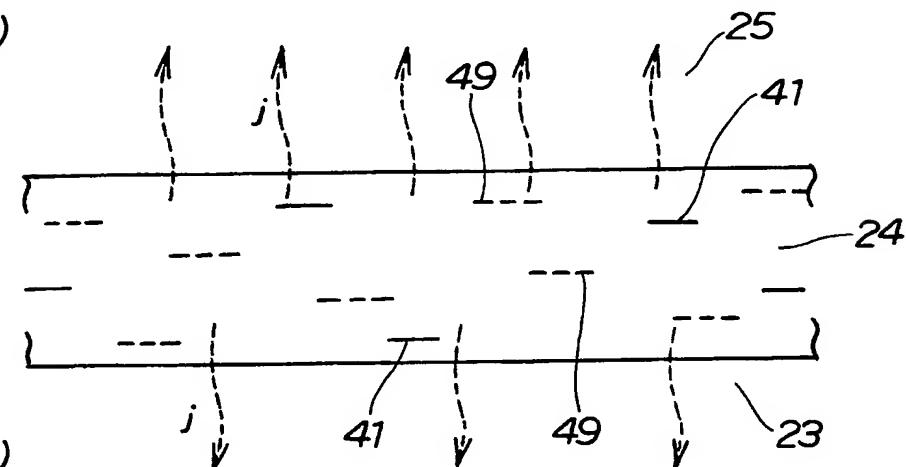


【図6】

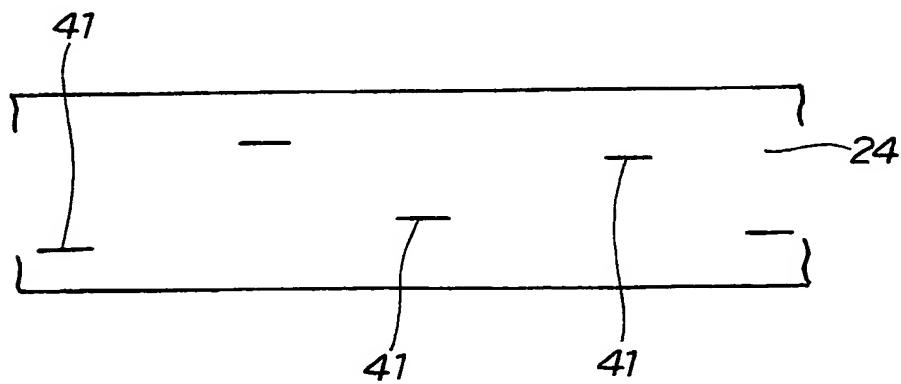
(a)



(b)

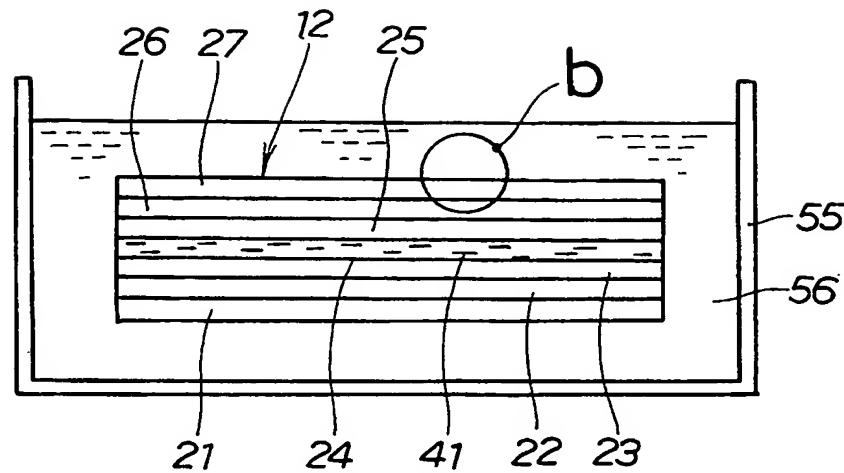


(c)

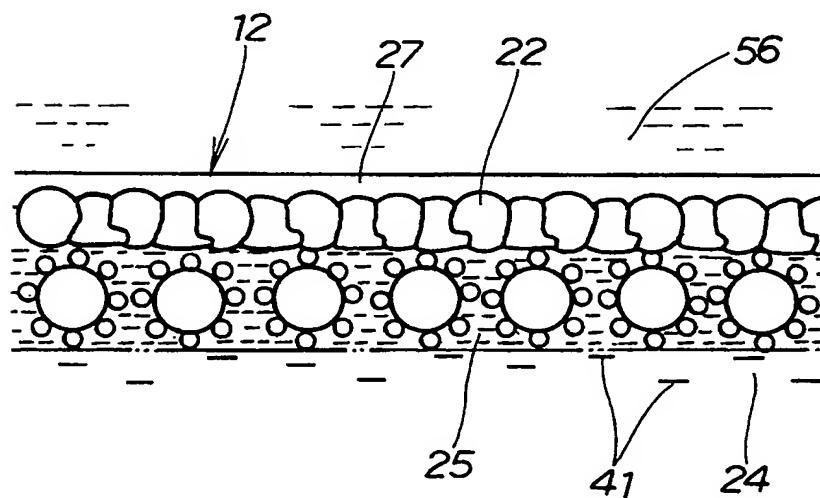


【図7】

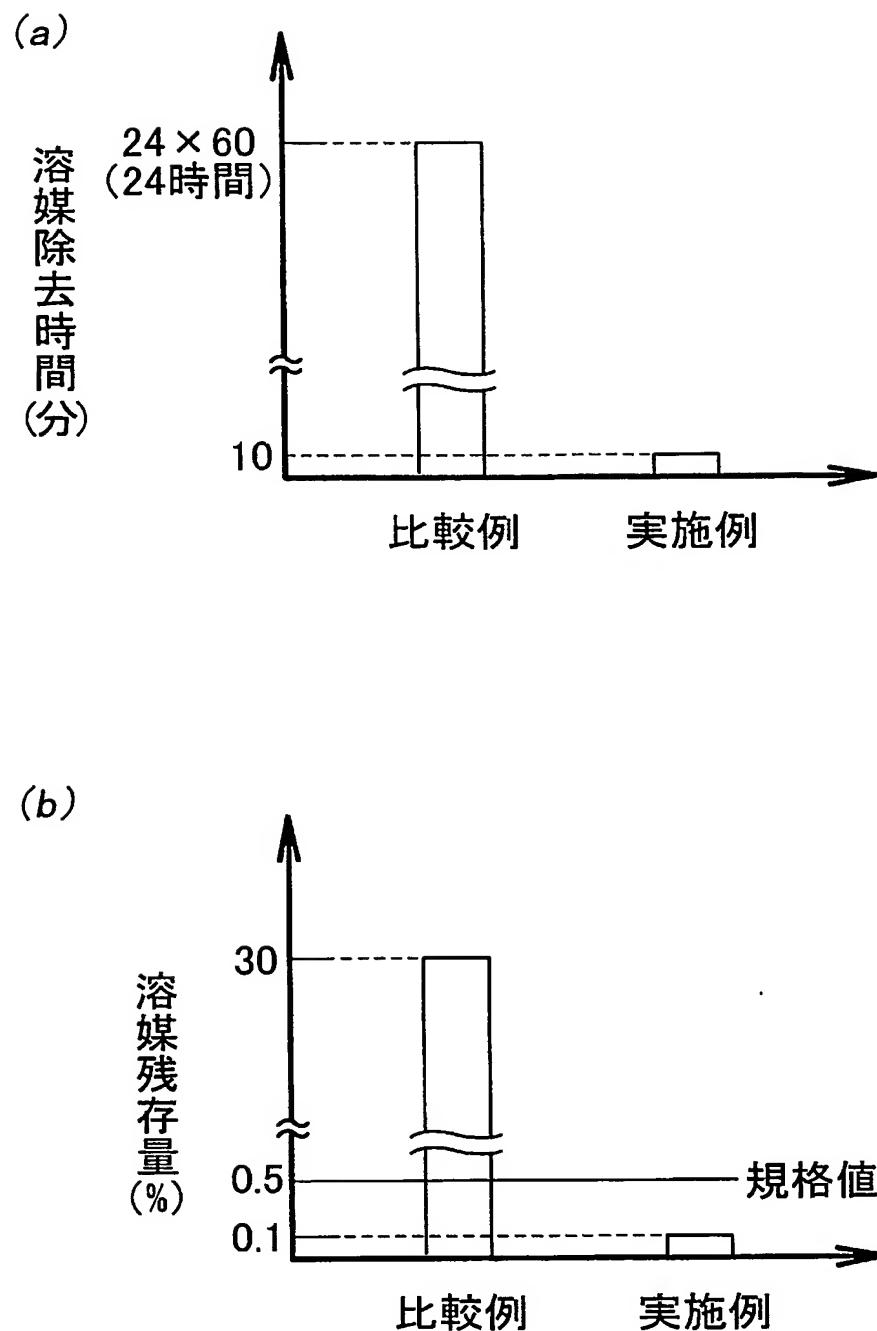
(a)



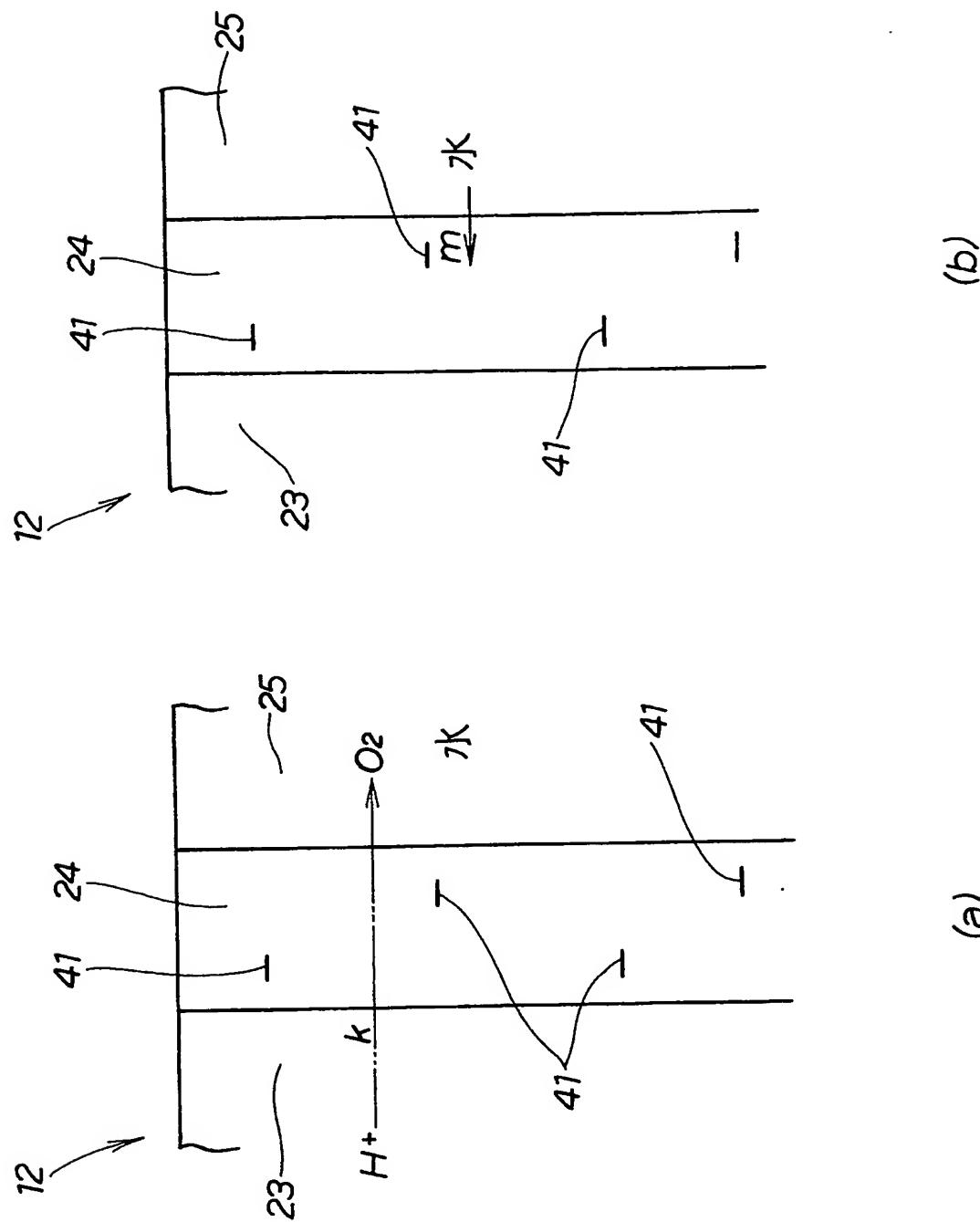
(b)



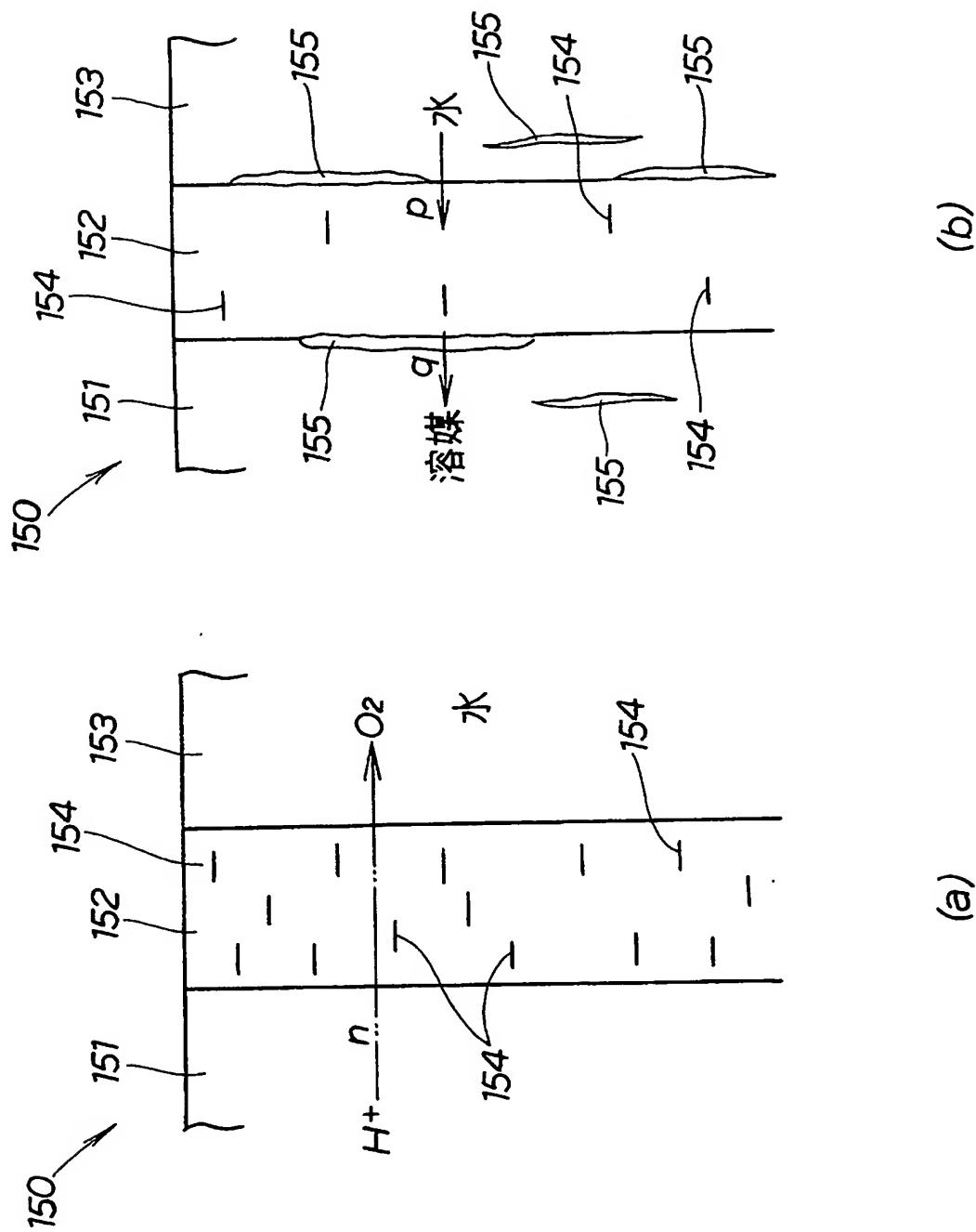
【図8】



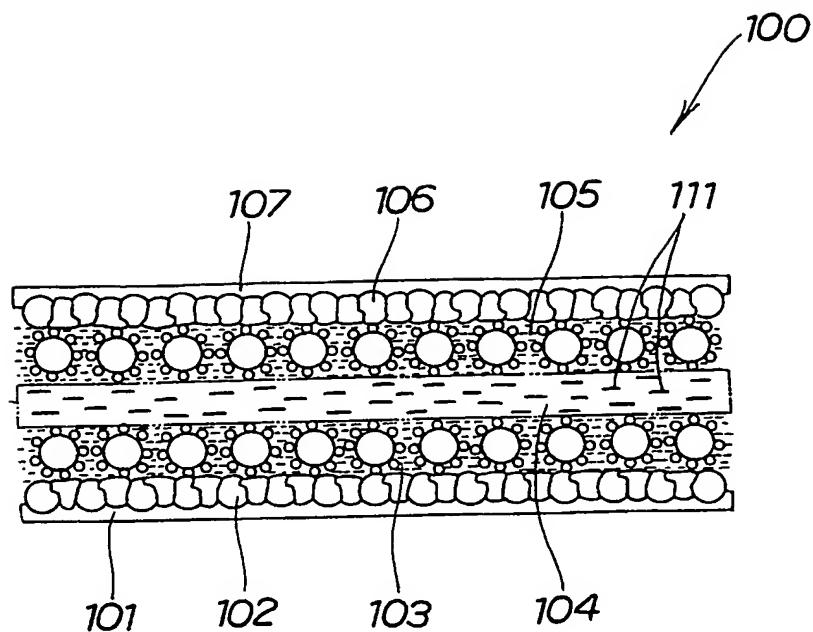
【図 9】



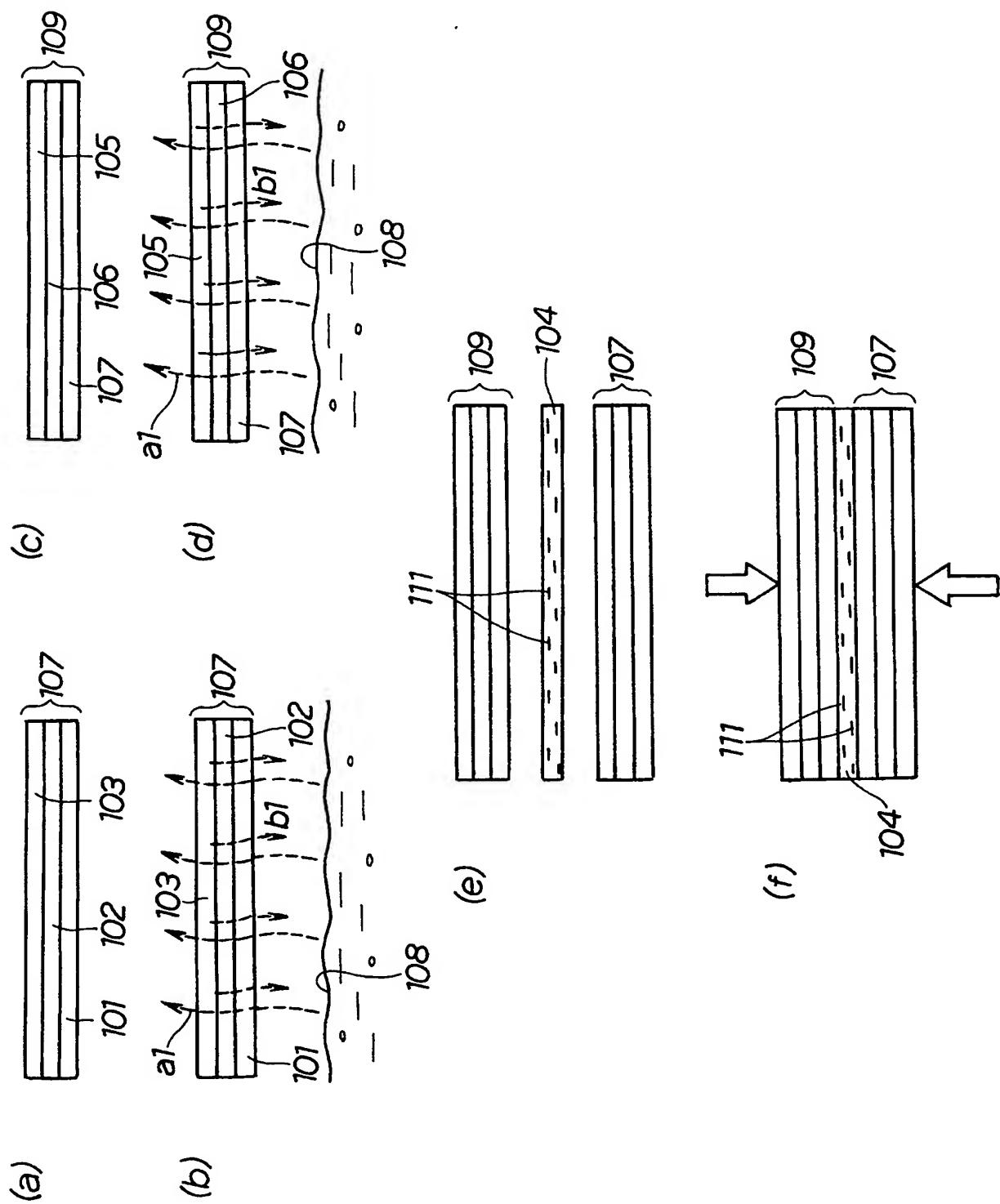
【図 10】



【図11】



【図12】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 燃料電池用電極ー膜接合体の生産性を維持しながら、発電性能を高めることができる燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法を可能にする。

【解決手段】 燃料電池用電極ー膜接合体の製造方法は、未乾燥状態の電極ー膜接合体12を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で仮乾燥し、この仮乾燥した電極ー膜接合体12を蒸気中に配置することにより、電解質膜24内に蒸気を導き、導いた蒸気で電解質膜24内の溶媒41を除去し、この電解質膜24から溶媒24を除去した電極ー膜接合体12を、炭化水素系固体高分子の分解温度を超えない温度で本乾燥するものである。

【選択図】 図5

特願 2003-362017

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏名 本田技研工業株式会社